Zur

Kenntniss des Mesitylens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 29. Juli 1892

von

Samuel Landau

aus Stanislau (Galizien).

Opponenten:

Carl Halpern, cand. agr. et rer. nat.
S. Bookman, cand. phil.
Gregor Bachrach, cand. phil.

Berlin.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)
Stallschreiberstrasse 45/46.

Meinen geliebten Eltern

in dankbarer Verehrung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0005

Einleitung.

Das Mesitylen wurde zuerst von Kane[1]) im Jahre 1838 in dem Produkt der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton entdeckt. Er erkannte es als Kohlenwasserstoff, wiewohl es damals in noch unreinem Zustand vorlag. Da nach damaliger Anschauung das Aceton als Alkohol galt, so wurde Kane zu der Annahme geführt, dass das Mesitylen zu diesem Alkohol in demselben Verhältnis stehe, wie das Aethylen zu dem Aethylalkohol, aus welchem das Aethylen gleichfalls durch Wasserentziehung entsteht:

$$C_2H_6O - H_2O = C_2H_4$$

$$C_3H_6O - H_2O = C_3H_4$$

Mesitalkohol (Aceton). Mesitylen

Er benannte den Kohlenwasserstoff aus diesem Grunde Mesitylen und gab ihm die Formel C_3H_4.

Diese Anschauung erhielt sich so lange, bis Gerhardt[2]) für das Aceton die richtige Constitution feststellte, indem er dasselbe als einen Aldehyd, dessen Wasserstoffatom durch das Radical Methyl vertreten ist, bezeichnete. Mithin war die Analogie zwischen Mesitylen und Aethylen hinfällig geworden.

---

[1]) Journ. pract. Chem. XV., pag. 129.

[2]) Traité de Chimie I., pag. 700.

Auf Grund einer Dampfdichtebestimmung sah sich Cahours[1]) veranlasst, die bisherige Formel des Mesitylens zu verdoppeln. Er hatte nämlich gefunden, »dass C_3H_4 nur zwei Vol. Dampf entsprach, während alle anderen Kohlenwasserstoffe für ein Aequivalent immer vier Vol. Dampf geben«. Diese Formel C_6H_8 wurde eine Zeit lang für richtig gehalten.

Der von Kopp[2]) unternommene Versuch, die Schmelz- und Siedepunktsverhältnisse der organischen Verbindungen in eine bestimmte Gesetzmässigkeit zu fassen, gab den Anlass zu der Aufstellung einer neuen, wiewohl noch wenig begründeten Formel, deren Richtigkeit jedoch durch alle späteren Untersuchungen bestätigt worden ist. Gmelin[3]) machte nämlich darauf aufmerksam, dass der von Kane für das Mesitylen angegebene Siedepunkt 135.5° für einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_6H_8 viel zu hoch sei, im Vergleiche mit anderen Verbindungen, die sich in der Zusammensetzung nur wenig unterscheiden, wie zum Beispiel mit dem bei 80.5° siedenden Benzol. Er sprach deshalb die Vermuthung aus, dass C_9H_{12} die Formel des Mesitylens repräsentiere.

Es ist das Verdienst von A. W. Hofmann[4]), für diese Behauptung Gmelin's den experimentellen Nachweis geführt und die Formel des Mesitylens endgültig

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. B. 69, pag. 244. Compt. rend. XXIV, pag. 553.

[2]) Ann. Chem. Pharm. B. 41, pag. 86 und 169.

[3]) Handbuch IV, pag. 794.

[4]) Ann. Chem. Pharm. B. 71, pag. 231.

festgestellt zu haben. Er bereitete das Brommesitylen, ferner das Dinitromesitylen und die Mesitylensulfosäure, Verbindungen, welche durch die Analyse unzweideutig als Abkömmlinge von einer Substanz von der Zusammensetzung C_9H_{12} gekennzeichnet wurden. Hofmann zog zugleich in seiner Abhandlung die Richtigkeit der für die Dampfdichte des Mesitylens angegebenen Zahl in Zweifel, da es unwahrscheinlich wäre, dass in Bezug darauf das Mesitylen ein von allen anderen Kohlenwasserstoffen abweichendes Verhalten aufweisen sollte. Er veranlasste hierdurch Cahours [1]), die Dampfdichtebestimmung des Mesitylens zu wiederholen und in der That gelangte nun auch dieser Forscher zu Resultaten, welche mit der neuen Auffassung harmonierten. Auch alle späteren Untersuchungen über die sehr zahlreichen Derivate des Mesitylens führten zu der Formel C_9H_{12}.

Damit war erst die Moleculargrösse des Mesitylens festgestellt. Ein weiteres Problem war nun die Erforschung seiner Constitutionsformel. Zuerst stellte sich Fittig [2]) diese Aufgabe und versuchte, sie durch das Studium der Oxydationsproducte zu lösen. Zunächst zeigte er, dass sich das Mesitylen in seinem Verhalten gegen Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure und Oxydationsmittel ganz wie ein aromatischer Kohlenwasserstoff verhält. Durch Oxydation des Mesitylens mit verdünnter Salpetersäure, bezw. Kaliumbichromat und Schwefelsäure, erhielt Fittig drei verschiedene Säuren von der Zusammensetzung

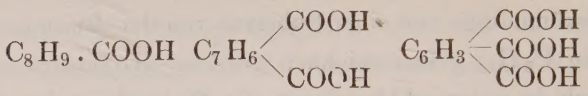
$$C_9H_{10}O_2,\ C_9H_8O_4 \text{ und } C_9H_6O_6.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. B. 74, pag. 106.

[2]) Ibid. B. 141, pag. 156. Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 548.

Dieselben erwiesen sich der Reihe nach als ein-, zwei- und dreibasische Carbonsäuren, von den Formeln also



Mesitylensäure Mesidinsäure Trimesinsäure.

Letztere weist unzweideutig auf das Vorhandensein dreier oxydierbarer Methylgruppen hin und demnach war dem Mesitylen die Formel

$$C_6H_3(CH_3)_3$$

zuzuschreiben.

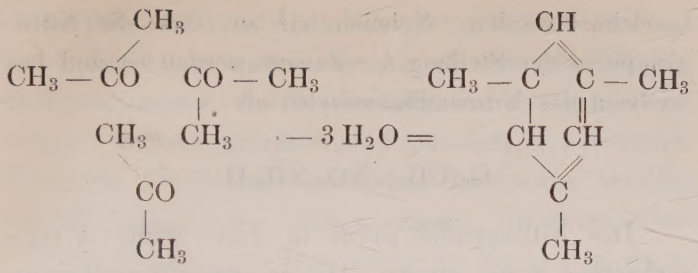
Es handelte sich nun um den Nachweis, dass der Complex $C_6H_3\ldots$ den Rest eines Benzolkernes darstellt und in der That zeigten Fittig und Furtenbach [1]), dass die Trimesinsäure bei der Destillation mit Kalk Benzol liefert. Das Mesitylen erschien demnach als ein Trimethylbenzol. Diese Thatsache durfte noch deshalb ein besonderes wissenschaftliches Interesse in Anspruch nehmen, da hiermit der directe Uebergang von der Fettreihe *(Aceton)* zu einem Körper der aromatischen Reihe *(Trimethylbenzol)* constatiert worden war.

Es erwuchs nun die weitere Aufgabe, zu erforschen, welche Stellung die drei Methylgruppen des Mesitylens im Benzolkern einnehmen. Baeyer [2]) glaubte, dass die Constitutionsformel des Mesitylens direct aus seiner Bildung aus Aceton hervorgehe; nach seiner Ansicht vollzieht sich der Uebergang im Sinne des Schemas

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. B. **147**, pag. 309.

[2]) Ann. Chem. Pharm. B. **140**, pag. 306.



demzufolge das Mesitylen als symmetrisches Trimethylbenzol erscheint.

Allein ein Beweis für die symmetrische Constitution des Mesitylens war nicht erbracht. Dies geht schon aus der Beobachtung hervor[1]), dass aus einem Zwischenproduct bei der Behandlung von Aceton mit Schwefelsäure, dem Phoron, durch Schwefelsäure, allerdings ebenfalls Mesitylen, durch Phosphorsäureanhydrid jedoch das unsymmetrische Pseudocumol erhalten wird.

Den endgültigen Beweis für die symmetrische Constitution führte Ladenburg[2]) im Jahre 1874 in ebenso eleganter, wie schlagender Weise. Er unternahm es, auf experimentellem Weg die Gleichwerthigkeit der drei im Mesitylen vorhandenen Benzolwasserstoffatome zu beweisen, und zwar durch vergleichendes Studium der verschiedenen Nitroderivate des Mesitylens. Durch Nitrierung wurde das Dinitromesitylen dargestellt und dieses mittels Schwefelammoniums zu Nitromesidin reduciert. Die im Dinitromesitylen von den Nitrogruppen eingenommenen Stellungen mögen als *a* und *b*, ersteres also als

$$C_6 . (CH_3)_3 \overset{a}{NO_2} \overset{b}{NO_2} \overset{c}{H}$$

---

[1]) Jacobsen, Berichte X, pag. 857.

[2]) Berichte VII, pag. 1133. Ann. Chem. Pharm. B. **179**, pag. 163.

bezeichnet werden. Nehmen wir an, dass die Nitrogruppe in der Stellung *b* reduciert worden ist und bezeichnen das Nitroamidomesitylen als

$$\overset{a}{C_6}(CH_3)_3\,\overset{b}{NO_2}\,\overset{c}{NH_2}\,H.$$

Das Nitromesidin wurde in Form seiner Acetylverbindung weiter nitriert. Das so entstandene Dinitroamidomesitylen könnte nur ausgedrückt werden als

$$\overset{a}{C_6}(CH_3)\,\overset{b}{NO_2}\,\overset{c}{NH_2}\,NO_2.$$

Nach der Griess'schen Reaction wurde dasselbe mittels Salpetrigsäureester in ein Dinitromesitylen

$$\overset{a}{C_6}(CH_3)_3\,\overset{b}{NO_2}\,H\,\overset{c}{NO_2}$$

verwandelt.[1])

Durch die erwiesene Identität letzterer Verbindung mit dem ursprünglichen Dinitromesitylen

$$\overset{a}{C_6}(CH_3)_3\,\overset{b}{NO_2}\,\overset{c}{NO_2}H$$

war die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome b und c festgestellt.

Aus dem erwähnten Nitromesidin wurde vermittels Salpetrigsäureester das Mononitromesitylen

$$\overset{a}{C_6}(CH_3)_3\overset{b}{NO_2}\,H\,H \quad (A)$$

dargestellt, welches mit der durch directe Nitrierung des Mesitylens dargestellten Mononitroverbindung (B) identisch ist. Wir müssen schlechterdings annehmen, dass in

---

[1]) $C_9H_9(NO_2)_2NH_2HCl + C_2H_5NO_2 = C_9H_{10}(NO_2)_2 + C_2H_4O + N_2 + HCl + H_2O$.

beiden Körpern (A und B) die Nitrogruppe in der *a*-Stellung sich befindet, sonst wäre schon durch diese Identität die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome *a*, *b* und *c* erwiesen. Selbstverständlich wird nun auch in dem durch Reduction des Mononitromesitylens erhältlichen Mesidin die NH_2-Gruppe bei *a* stehen müssen. In Form seiner Acetylverbindung wurde nunmehr das Mesidin zu einem Nitroamidomesitylen nitriert. In demselben könnte das *b*- oder *c*-Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe vertreten sein. Beide Verbindungen wären jedoch, da die *b*- und *c*-Stellungen gleichwerthig sind, identisch. Dieses Nitromesidin erwies sich aber auch identisch mit dem oben als

$$\overset{\text{a}\quad\text{b}\quad\text{c}}{C_6(CH_3)_3NO_2NH_2H}$$

bezeichneten Nitroamidomesitylen. Folglich ist auch die Stellung a mit den Stellungen b und c gleichwerthig. Es sind also alle drei dem Benzolrest des Mesitylens angehörigen Wasserstoffatome gleichwerthig, oder was dasselbe bedeutet, alle drei Methylgruppen stehen in symmetrischer Stellung zu einander.

Damit war die lange Reihe der Untersuchungen über die Constitutionsformel des Mesitylens mit befriedigendem Erfolge abgeschlossen. Die nach Kekulé's Theorie ausserdem noch möglichen beiden Trimethylbenzole wurden später in den Destillationsproducten des Steinkohlentheers aufgedeckt [1]).

Das Mesitylen ist gleich seinen Isomeren ein Bestandtheil des Steinkohlentheeröls und kommt ferner in Begleitung des Pseudocumols im Erdöl vor. Im Grossen

[1]) Jacobsen, Berichte XIX, pag. 2511.

wird das Mesitylen aus Aceton, durch Condensation mit Schwefelsäure dargestellt. Man bringt in eine grosse tubulierte Retorte trockenen Sand, fügt ein Vol. käufliches, von Methylalkohol möglichst freies Aceton hinzu und lässt ein erkaltetes Gemisch von einem Vol. conc. Schwefelsäure mit einem halben Vol. Wasser in einem langsamen Strom hinzufliessen. Bei der Destillation geht zunächst wasserhaltiges Aceton über; sobald sich in der Retorte ölige Streifen zeigen, wechselt man die Vorlage, in welche jetzt ein gelblich gefärbtes Oel übergeht. Das Product wird mit Wasser und Natronlauge gewaschen, getrocknet und rectificiert [1]).

Mesitylen bildet sich ausserdem, wenn man Allylen in Schwefelsäure löst und die gebildete Allylensulfonsäure mit Wasser destilliert:

$$3\,CH_3 . C{:}C . SO_3H + 3\,H_2O = (CH_3)_3C_6H_3 + 3\,H_2SO_4\ ^{2}).$$

Claisen [3]) und Jacobsen [4]) erhielten Mesitylen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton-Phoron oder Mesityloxyd. Diese Bildung beansprucht deshalb ein besonderes Interesse, weil sie nur unter Annahme einer vorhergehenden Spaltung in Aceton oder Allylen verständlich ist.

Hervorzuheben ist noch die Entstehung des Mesitylens beim Behandeln von Toluol mit Methylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Den grössten

[1]) Fittig u. Brückner, Ann. Chem. Pharm., B. **147**, pag. 42

[2]) Fittig u. Schrohe, Berichte VIII, pag. 17.

[3]) Ibid. VII, pag. 1169.

[4]) Ibid. X, pag. 858.

Theil des Reactionsproductes bildet das gleichzeitig entstandene Pseudocumol [1]).

Das Mesitylen ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, und siedet bei 163°. Für die Unterscheidung desselben von den anderen Trimethylbenzolen eignen sich als charakteristische Derivate besonders das Trinitromesitylen und das Mesitylsulfamid. Löst man Pikrinsäure in heissem Mesitylen, so scheidet sich beim Erkalten die Verbindung $C_9H_{12} + C_6H_2(NO_2)_3OH$ in gelben Blättern aus [2]).

Durch Erhitzen von Mesitylen mit Phosphoniumjodid erhielt Baeyer [3]) das Additionsproduct Hexhydromesitylen, $C_6H_9(CH_3)_3$. Es ist eine Flüssigkeit, welche bei 135—138° siedet, von rauchender Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen wird und beim Erwärmen in Trinitromesitylen übergeht.

Halogensubstitutionsproducte des Mesitylens.

Chlor und Brom wirken auf das Mesitylen direct ein. Die Reaction vollzieht sich auch hier nach der für die aromatische Reihe allgemein gültigen Regel: bei der Einwirkung in der Kälte tritt das Halogen in den Kern ein, während in der Siedehitze die Seitenkette substituiert wird.

Jodderivate des Mesitylens sind nicht bekannt.

---

[1]) Friedel u. Crafts, Annales de chim. [VI], B. I, pag. 141. Ador u. Rilliet, Berichte XII, pag. 329.

[2]) Robinet, Compt. rend. B. **96**, pag. 500.

[3]) Ann. Chem. Pharm. B. **155**, pag. 273.

Die Halogenderivate des Mesitylens zeigen sich gegen Oxydationsmittel widerstandsfähiger als dieses selbst. Von Chromsäure werden manche zwar angegriffen, jedoch geht die Oxydation nur bis zur Bildung einer Monocarbonsäure.

Die Anführung aller dieser Classe angehörender Mesitylenderivate würde hier zu weit führen; einige derselben werden an einer späteren Stelle ausführlich abgehandelt werden.

Schwefelhaltige Derivate des Mesitylens.

Mesitylensulfonsäure $C_6H_2(CH_3)_3 . SO_3H + 2H_2O$, wurde zuerst von Hofmann [1]) beim Auflösen von Mesitylen in gelinde erwärmter, rauchender Schwefelsäure erhalten. Ganz rein gewinnt man sie durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure. Sie bildet rhombische Tafeln, welche bei 77° schmelzen. Ihre Salze krystallisieren gut.

Mesitylensulfonchlorid $C_6H_2(CH_3)_3 . SO_2Cl$, krystallisiert in grossen bei 57° schmelzenden Nadeln.

Mesitylensulfamid $C_6H_2(CH_3)_3SO_2 . NH_2$, bildet eine asbestartige Krystallmasse und schmilzt bei 141—142°.

Mesitylendisulfonsäure $C_6H(CH_3)_3(SO_3H)_2$, gewinnt man durch anhaltendes Erwärmen einer Lösung von Mesitylen in rauchender Schwefelsäure, unter jeweiligem Zusatz von Phosphorsäureanhydrid. Leicht zerfliessliche Nadeln.

[1]) Ann. Chem. Pharm. B. 71, pag. 121.

Mesitylensulfhydrat $C_6H_2(CH_3)_3SH$, entsteht bei der Reduction von Mesitylensulfochlorid durch Zink und Schwefelsäure und bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 228—229° siedet. Es giebt krystallisierte Salze.

Oxydationsproducte des Mesitylens.

Wie oben ausgeführt wurde, leiten sich vom Mesitylen drei Carbonsäuren ab, welche durch successive Oxydation der drei Methylgruppen entstehen können.

1) Mesitylensäure $C_6H_3(CH_3)_2COOH$, bildet sich als Hauptproduct bei der Oxydation des Mesitylens mit verdünnter Salpetersäure in der Siedehitze [1]). Sie krystallisiert in Nadeln oder Blättern und schmilzt bei 166°; beginnt aber schon unter dieser Temperatur zu sublimieren. Giebt leicht lösliche, gut krystallisierte Salze und zahlreiche Substitutionsproducte.

Mesitylensäure entsteht natürlich auch bei der Oxydation von Mesitylalkohol $C_6H_3(CH_3)_2CH_2.OH$, wobei sich zugleich eine ölige Substanz bildet, welche mit Natriumbisulfit eine krystallisierte Verbindung giebt und demnach wohl den Aldehyd $C_6H_3(CH_3)_2CHO$ [2]), darstellt.

2) Uvitinsäure (Mesidinsäure) $C_6H_3.CH_3.(COOH)_2$, wurde zuerst von Fink [3]) beim Kochen der Brenztraubensäure mit Barythydrat erhalten und später durch Oxydation von Mesitylen mittels Chromsäurelösung oder verdünnter Salpetersäure von Fittig und

---

[1]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. B. **141**, pag. 144.
[2]) Robinet, Comptes rend. B. **96**, pag. 500.
[3]) Ann. Chem. Pharm. B. **122**, pag. 182.

Furtenbach [1]) dargestellt. Sie schmilzt bei 286 bis 287°.

3) Trimesinsäure $C_6H_3(COOH)_3$, entsteht durch Zersetzen der Mellith- und Hydromellithsäure mit Schwefelsäure [2]), sowie durch Oxydation des Mesitylens resp. der Mesitylensäure und Uvitinsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Sie krystallisiert aus heissem Wasser in durchsichtigen Prismen, welche oberhalb 300° schmelzen und zugleich sublimieren. Ihre Salze sind zum grössten Theil in Wasser sehr schwer löslich.

Mesitol $C_6H_2(CH_3)_3OH$, bildet sich beim Schmelzen von mesitylsulfonsaurem Kali mit Kaliumhydrat [3]). Es entsteht ferner bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Mesidin und Zersetzen des entstandenen Diazonitrats mit Natronlauge [4]). Das Mesitol bildet eine krystallinische Masse von phenolartigem Geruch, schmilzt bei 68° und sublimiert unterhalb des Schmelzpunktes.

Nitro- und Amidoderivate des Mesitylens.

Die Nitroderivate des Mesitylens sind besonders behufs Feststellung seiner Constitution ausführlich studiert worden. Beim Behandeln von Mesitylen mit rauchender Salpetersäure entsteht fast ausschliesslich

[1]) Ann. Chem. Pharm. B. **147**, pag. 292; vergl. Böttinger, ibid. B. **172**, pag. 361; **188**, pag. 312.

[2]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm., Suppl. VII, pag. 1.

[3]) Fittig u. Hoogewerff, ibid. B. **150**, pag. 329.

[4]) Biedermann u. Ledoux, Berichte VIII, pag. 57.

Dinitromesitylen, während man beim Erwärmen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.38 etwas mehr Nitromesitylen erhält. Die Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure liefert Trinitromesitylen [1]).

Die Mono- und Dinitroverbindungen krystallisiren in Prismen; erstere schmilzt bei 41°, letztere bei 86°. Das Trinitromesitylen bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 230—232°. Es sind auch mehrfach Chlor- und Bromnitrosubstitutionsproducte dargestellt worden.

Mesidin $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, wurde zuerst durch Reduction des Nitromesitylens mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es entsteht ferner infolge einer Umlagerung der Atome, beim Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid auf 335° [2]). Das Mesidin bildet eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und dem Siedepunkt 229—230°. Mit Säuren giebt es krystallisierte Salze. Beim Erhitzen mit Anilin und Quecksilberchlorid liefert es ein Fuchsin [3]).

Das Nitromesidin und das Dinitromesidin sind bereits oben erwähnt worden; ersteres schmilzt bei 74—75°, das andere bei 193—195°.

Mesitylsenföl $C_6H_2(CH_3)_3NCS$, wird durch Erhitzen von Mesidin mit der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von etwas alkoholischer Kalilauge dargestellt. Lange Nadeln vom Schmelzpunkt 64°.

---

[1]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. B. 141, pag. 132.

[2]) A. W. Hofmann, Berichte V, pag. 715.

[3]) A. W. Hofmann, Berichte VIII, pag. 61.

Phtalmesidyl $C_6H_2(CH_3)_3 . N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$, entsteht beim Erhitzen von Mesidin mit Phtalsäureanhydrid. Es schmilzt bei 171°. Bei der Destillation zerfällt es in seine Componenten.

Diamidomesitylen $C_6H(CH_3)_3(NH_2)_2$, wird aus Dinitromesitylen oder Nitromesidin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Krystallisiert in langen, farblosen Nadeln, welche bei 90° schmelzen.

Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Eisenchlorid, wird es in Oxymetaxylochinon $C_6H(CH_3)_2O_2(OH)$, übergeführt [1]).

In der Reihe der Amidoderivate des Mesitylens fehlten zur Zeit diejenigen, welche die Amidogruppe in der Seitenkette enthalten. Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. S. Gabriel habe ich es unternommen, das Mesitylamin und das ω_2-Diamidomesitylen vermittels der von ihm mehrfach in Anwendung gebrachten Methode der Bildung primärer Amine, darzustellen.

---

[1]) Fittig u. Siepermann, Ann. Chem. Pharm. B. 180, pag. 23.

Experimenteller Theil.

I. Das Mesitylamin, seine Darstellung, Derivate und Salze.

a) Darstellung des Mesitylbromids.

Die Bromierung des Mesitylens in der Seitenkette wurde zuerst von Wispek und Radziszewski[1]) ausgeführt. Sie verfuhren in der Weise, dass sie $^2/_3$ der berechneten Menge (2 Mol.) Broms auf Mesitylen bei einer Temperatur von 135—145° einwirken liessen und das unangegriffene Mesitylen abdestillierten. Die Ausbeute soll nahezu theoretisch sein. Ich versuchte wiederholt das Mesitylbromid nach diesem Verfahren darzustellen, allein trotzdem sowohl das Mesitylen, wie auch das Brom vorher sorgfältig getrocknet worden waren, liess sich das die Ausbeute wesentlich herabdrückende Verharzen des Productes nicht vermeiden. Ueberdies lieferte die fractionierte Destillation nur kleine Mengen reinen Productes, während der andere Theil ein Gemisch von Mesitylen mit bromierten Körpern darstellt.

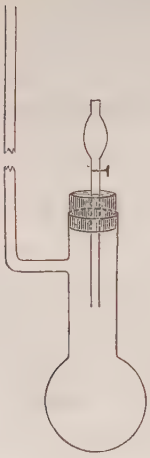
Diese Uebelstände weist auch das von Colson[2]) eingeschlagene Verfahren auf; ich zog es jedoch wegen

[1]) Berichte XVI, pag. 1577.

[2]) Annales de Chim. (VI), B. 6, pag. 89.

der bequemen Handhabung vor. Colson lässt Brom in molecularer Menge tropfenweise in siedendes Mesitylen einfliessen und destilliert alsdann unter vermindertem Druck.

Zur Ausführung der Operation bediente ich mich eines Siedekolbens mit einem angeschmolzenen Seitenrohr, welches etwa ein Meter lang, senkrecht nach oben gebogen war und als Kühlrohr diente. Der Korkverschluss bleibt infolge dessen längere Zeit intact. Das Brom wurde vermittels eines Tropftrichters in das schwach siedende Mesitylen eingeführt. Das schwarze Reactionsproduct wird in einen Siedekolben gebracht und mehrmals fractioniert. Die von Colson empfohlene Druckverminderung während der Destillation kann ohne wesentliche Beeinträchtigung der Reinheit und der Ausbeute unterbleiben, da die Zersetzung eine nur ganz geringe ist. Man erhält auf diese Weise zwei Fractionen; die erste 163—225°, ein Gemisch von Mesitylen und dem Bromid, wird alsdann von neuem der Bromierung unterworfen, während die zweite Fraction 225—240° fast reines Mesitylbromid liefert. In einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, auf Thon von den anhängenden flüssigen Bestandtheilen befreit und aus Aether umkrystallisiert, wurde das Mesitylbromid mit dem von Wispek und Colson charakterisierten Körper identificiert. In der Folge benutzte ich für die Zwecke vorliegender Untersuchungen direct das durch die Destillation erhaltene flüssige Product, jedoch ist es nöthig,



dasselbe zuvor durch verdünnte Sodalösung von der Bromwasserstoffsäure zu befreien.

Das Mesitylbromid bildet weisse lange Prismen, die bei 38° schmelzen und bei 229—231° sieden. Es ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Seine Dämpfe reizen die Augen stark zu Thränen.

b) Mesitylbromid und Phtalimidkalium.

1) Mesitylphtalimid

$$C_6H_2(CH_3)_2CH_2N{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C_6H_4.$$

Mesitylbromid und Phtalimidkalium werden in gleichen Gewichtstheilen in einem Mörser sorgfältig verrieben. Das Gemenge wird in einen Rundkolben gebracht und im Oelbad erst eine halbe Stunde bei 220° und dann allmälig steigend bis zu 235° etwa zwei Stunden lang erhitzt. Eine Probe der braunen, teigigen Masse muss beim Erkalten völlig erstarren. Das Reactionsproduct wird zerkleinert, behufs Entfernung des Bromkaliums mit Wasser ausgekocht und zuletzt durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge in der Kälte von Phtalimid befreit. Aus Eisessig fällt das Mesitylphtalimid in weissen Krystallen aus, welche auf Thon gestrichen und wenn nöthig, nochmals umkrystallisiert werden. Man erhält schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 157°; sie sind in heissem Eisessig und Alkohol leicht löslich, viel schwerer in Aether, Benzol, Chloroform.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.2592 g Substanz lieferten 0.7290 g CO_2 und 0.1378 g H_2O.

II. 0.2278 g Substanz lieferten bei 25° und 758 mm Barometerstand 10.8 ccm N.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_2$	Gefunden I.	II.	
C	76.98	76.77	—	pCt.
H	5.66	5.92	—	»
N	5.28	—	5.30	»

2) Mesitylphtalaminsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CO\,.\,NH\,.\,CH_2(CH_3)_2C_6H_3.\end{matrix}$$

Die Phtalimidverbindung wurde mit etwas mehr als 1 Mol. Kali in 10procentiger Lösung zusammengebracht und so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden war. Es bildete sich hierbei das leicht lösliche Kalisalz der Mesitylphtalaminsäure. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Salzsäure fiel die freie Aminsäure aus. Die Verbindung krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Benzol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 152°. Unlöslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwerer in Benzol.

Die Analyse ergab:

I. 0.2434 g Substanz lieferten 0.6440 g CO_2 und 1414 g H_2O.

II. 0.2286 g Substanz lieferten bei 19° und 760 mm Barometerstand 9.8 ccm N.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_3$	Gefunden I.	II.	
C	72.09	72.23	—	pCt.
H	6.00	6.44	—	»
N	4.95	—	4.94	»

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde ein Theil der Aminsäure in Ammoniak gelöst, vom Rückstand

abfiltriert und das überschüssige Ammoniak weggekocht. Nach Zusatz von Silbernitrat fiel das Silbersalz der Mesitylphtalaminsäure als weisser krystallinischer Niederschlag aus und konnte direct zur Analyse verwendet werden. Dasselbe zersetzte sich oberhalb 182°.

Die Analyse lieferte bei 0.1646 g angewandter Substanz 0.0456 g Ag.

	Ber. für $C_{16}H_{17}NO_3Ag$	Gefunden
Ag	27.69	27.70 pCt.

3) Salzsäure und Mesitylphtalaminsäure.

5 g Mesitylphtalaminsäure wurden mit der 5fachen Menge concentrierter Salzsäure am Rückflusskühler 3 Stunden lang gekockt in der Erwartung, dass dieselbe nach Aufnahme von 1 Mol. Wasser sich in die zugehörige Aminbase und Phtalsäure spalten werde. Die Einwirkung vollzog sich jedoch nach dieser Richtung blos zum kleinsten Theile (0.5 g salzsaures Salz), während der grössere Theil der angewandten Säure in die Imidverbindung zurückgegangen war[1]). Der Schmelzpunkt des, behufs Entfernung der Phtalsäure mit verdünntem Ammoniak behandelten und hierauf umkrystallisierten Rückstandes lag nämlich bei 157°. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde die Phtalsäure durch Salzsäure gefällt und als solche charakterisiert.

---

[1]) Die Rückbildung des Imids aus Aminsäuren ist in anlogen Fällen mehrfach beobachtet worden; s. Gabriel, Berichte XXII, pag. 3256.

4) Salzsäure und Mesitylphtalimid.

Da kochende Salzsäure die Mesitylaminsäure nur theilweise in das Amin überführt, wurde in der Folge das nachstehende, wenn auch weniger bequeme Verfahren eingeschlagen. Die Operation erfordert nämlich in diesem Falle eine höhere Temperatur und muss deshalb im geschlossenen Rohr vorgenommen werden, liefert jedoch die Aminbase in fast theoretischer Ausbeute.

Man schliesst das Mesitylphtalimid mit der 5fachen Menge concentrierter Salzsäure in ein Glasrohr ein und erhitzt etwa 6 Stunden lang auf 190—200°. Der Rohrinhalt wird filtriert, der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt das salzsaure Salz des Mesitylamins, mit etwas Phtalsäure vermengt. Zur Trennung von der letzteren wird das gelbliche Pulver in möglichst wenig kaltem Wasser aufgenommen und von der viel schwerer löslichen Phtalsäure abfiltriert. Diese Operation wird, um die Phtalsäure möglichst wegzuschaffen, zweckmässig wiederholt. Eine concentrierte Lösung des Chlorhydrats wird in kleinen Portionen in einen Scheidetrichter von entsprechendem Rauminhalt gebracht und mit festem Kaliumhydroxyd versetzt. Es scheidet sich alsbald eine Schicht von braunem Oel aus, welches von dem Wasser getrennt, mit Kali getrocknet und hierauf destilliert, das Mesitylamin liefert. Das

Mesitylamin

$C_6H_3(CH_3)_2NH_2$

ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die stark nach Häringslake riecht. Es siedet unzersetzt bei 217—218° bei

einem Barometerstand von 756 mm. An der Luft zieht es mit grosser Begierde Kohlensäure an, welchem Umstande es zugeschrieben werden muss, dass bei wiederholten Verbrennungen Kohlenstoff und Wasserstoff regelmässig zu niedrig gefunden wurden.

Die Analyse lieferte bei 0.2404 g angewandter Substanz, 27.5° und 756.5 mm Barometerstand 23.2 ccm N.

	Ber. für $C_9H_{13}N$	Gefunden	
C	80.00	78.72 pCt.	mittlere Zahl
H	9.63	9.23 »	
N	10.37	10.57 »	

Salze des Mesitylamins.

Das Amin giebt mit den anorganischen Säuren, wie auch mit Pikrinsäure gut krystallisierte Salze, ebenso Gold- und Platindoppelsalze. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, schwerer in concentrierten Säuren und absolutem Alkohol.

Das Chlorhydrat krystallisiert in 4 seitigen Prismen vom Schmelzpunkt 244°.

Die Analyse ergab:

0.3358 g Substanz lieferten 0.7850 g CO_2 und 0.2614 g H_2O.

	Ber. für $C_9H_{14}NCl$	Gefunden
C	62.97	62.52 pCt.
H	8.10	8.64 «

Das salpetersaure Salz krystallisiert in langen weissen Nadeln.

0.1818 g Substanz gaben 0.3620 g CO_2 und 0.1240 g H_2O.

Ber. für $C_9H_{14}N_2O_3$		Gefunden
C	54.54	54.36 pCt.
H	7.07	7.56 »

Das Pikrat

$$C_6H_3(CH_3)_2CH_2NH_2 . C_6H_3N_3O_7$$

krystallisiert in gelben rhombischen Krystallen, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

0.2362 g Substanz lieferten bei 27° und 759.3 mm Barometerstand 32 ccm N.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_7$		Gefunden
N	15.38	15.13 pCt.

Das Chloroplatinat

$$[C_6H_3(CH_3)_2CH_2NH_2HCl]_2PtCl_4.$$

Goldgelbe 6seitige Blätter vom Schmelzpunkt 204°.

0.2570 g Substanz hinterliessen 0.0784 g Pt = 28.61 pCt., berechnet aus $C_{18}H_{28}N_2Cl_6Pt$ = 28.64 pCt.

Acidylierte Mesitylamine

Mesitylacetamid

$$C_6H_3(CH_3)_2CH_2 . NH . CO . CH_3.$$

5 g salzsaures Mesitylamin wurden mit 2.5 g essigsaurem Natron und 10 g Essigsäureanhydrid erhitzt und die überschüssige Säure nahezu vollständig verdampft. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel aus, das alsbald erstarrte und hierauf mit wenig Wasser ausgekocht wurde. Aus heissem Wasser krystallisiert, fällt die Verbindung zunächst in kleinen Oeltropfen aus, welche nach längerem Stehen in der Kälte in zusammengewachsenen, zolllangen Nadeln anschiessen. Aus verdünntem Eisessig und Alkohol krystallisiert der Körper in dünnen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 78°.

Die Analyse ergab:

0.2506 g Substanz lieferten bei 13.5° und 755.5 mm Barometerstand 16.7 ccm N.

Ber. für $C_{11}C_{15}NO$	Gefunden
N 7.96	7.83 pCt.

Mesitylbenzamid

$C_6H_3(CH_3)_2CH_2 . NH . CO . C_6H_5$,

bildet sich beim Schütteln einer wässrigen Lösung von salzsaurem Mesitylamin (1 Mol.) mit überschüssigem Natronhydrat und Benzoylchlorid (1 Mol.). Das Amid scheidet sich in gelblichen Oeltropfen aus, welche durch Reiben und längeres Stehen in der Kälte zum Erstarren gebracht werden. Aus einer concentrierten alkoholischen Lösung krystallisiert die Verbindung in weissen, kugelförmig zusammengeschossenen Nadeln vom Schmelzpunkt 78°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Die Analyse ergab bei 0.1522 g angewandter Substanz, 16° und 762.6 mm Barometerstand 7.8 ccm N.

Ber. für $N_{16}H_{17}NO$	Gefunden
N 5.85	6.01 pCt.

Mesitylierte Harnstoffe.

Mesitylharnstoff

$$CO<\begin{matrix}NH . CH_2(CH_3)_2C_6H_3\\NH_2\end{matrix}.$$

Erwärmt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Mesitylamin mit der berechneten Menge (1 Mol.) Kaliumcyanat, so fällt alsbald ein voluminöser Brei von Mesitylharnstoff aus. Das Product wird auf dem

Wasserbade zur Trockne eingedampft, hierauf mit wenig Wasser mehrmals ausgekocht und in heissem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten krystallisiert aus demselben der Harnstoff in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 181°.

Die mehrmals ausgeführten Verbrennungen der zu diesem Zwecke immer von Neuem dargestellten Verbindung lieferten unerklärlicherweise stets etwas zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff.

I. 0.2100 g Substanz gaben 0.5079 g CO_2 und 0.1590 g H_2O.

II. 0.2168 g Substanz gaben 0.5200 g CO_2 und 0.1620 g H_2O.

III. 0.2608 g Substanz gaben 0.6284 g CO_2 und 0.1964 g H_2O.

IV. 0.0858 g Substanz gaben 0.4463 g CO_2 und 0.1378 g H_2O.

V. 0.2153 g Substanz gaben bei 14° und 758.4 mm Barometerstand 28.4 ccm N.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	67.41	66.02	65.48	65.79	65.47	—	pCt.
H	7.86	8.40	8.29	8.35	8.23	—	»
N	15.53	—	—	—	—	15.73	»

Mesitylthioharnstoff

$$CS{<}\begin{matrix}NH.CH_2.(CH_3)_2C_6H_3\\NH_2\end{matrix}.$$

Salzsaures Mesitylamin mit einem Molekül Rhodankalium in Wasser gelöst, wurden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Umsetzung vollzieht sich sofort, jedoch

findet keine Ausscheidung statt, da der Körper in heissem Wasser gelöst bleibt. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird das Product aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält feine weisse Nadeln, welche sich in Alkohol und Eisessig leicht lösen und nach längerem Stehen an der Luft gelb färben. Der Schmelzpunkt liegt bei 135°.

Die Analyse ergab:

0.1766 g Substanz lieferten 0.2126 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2S$	Gefunden
S 16.49	16.54 pCt.

Dimesitylthioharnstoff

$$CS<\begin{matrix}NH\,.\,CH_2\,.\,(CH_3)_2C_6H_3\\NH\,.\,CH_2\,.\,(CH_3)_2C_6H_3\end{matrix}$$

Bringt man etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelkohlenstoff tropfenweise mit Mesitylamin zweckmässig in alkoholischer Lösung zusammen, so tritt unter starker Erwärmung eine Reaction ein. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse vollständig. Dieselbe enthält das in erster Reihe gebildete dithiomesitylcarbaminsaure Mesitylamin neben Dimesitylthioharnstoff. Um ersteres vollständig in den Harnstoff umzuwandeln, wird das Reactionsproduct am Rückflusskühler mit Alkohol, oder auch Wasser, etwa zwei Stunden lang gekocht, bis das Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat. Viel rascher vollzieht sich die Umwandlung, wenn man das Product im Oelbade auf etwa 180° erhitzt. Aus heissem Alkohol krystallisiert die Verbindung in dünnen, langen Nadeln, welche bei 165° schmelzen.

Die Analyse ergab:

I. 0.2036 g Substanz lieferten bei 22° und 752.3 mm Barometerstand 16.0 ccm N.

II. 0.1468 g Substanz gaben 0.1130 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2S$	Gefunden I.	II.
N	8.98	8.85	— pCt.
S	10.25	—	10.57 »

Durch Kochen mit Quecksilberchlorid entsteht aus dem Producte der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Mesitylamin ein krystallisiertes, mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges Senföl.

Allylmesitylthioharnstoff

$$CS{<}\begin{matrix}NH\,.\,CH_2(CH_3)_2C_6H_3\\NH\,.\,C_3H_5\end{matrix}$$

bildet sich, wenn man Allylsenföl in berechneter Quantität (1 Mol.) tropfenweise auf Mesitylamin einwirken lässt. Es resultiert eine syrupähnliche Flüssigkeit, die langsam erstarrt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird aus wenig Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 91° erhalten.

Die Analyse ergab bei 0.1860 g angewandter Substanz 0.1824 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{13}H_{18}N_2S$	Gefunden
S	13.67	13.47 pCt.

Salpetersäure und Mesitylacetamid.

Dinitromesitylacetamid

$$C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2CH_2\,.\,NH\,.\,CO\,.\,CH_3.$$

Die im Vorhergehenden beschriebene Acetylverbindung des Mesitylamins wurde in die 4—5fache Menge mit Eiswasser gekühlter, rauchender Salpetersäure nach und nach eingetragen. Das Acetamid löste sich auf unter dunkler Rothfärbung, welche rasch verschwand. Die Lösung wurde hierauf in kaltes Wasser gegossen, wo-

bei der Nitrokörper sich als gelbe Schleimmasse absetzte. Nach dem Neutralisieren der Säure mit Ammoniak fiel eine weitere Portion derselben Verbindung krystallinisch aus. Das Nitroproduct krystallisiert aus heissem Wasser und Alkohol in langen, dünnen Prismen, die einen schwachen Stich ins Gelbe zeigen und bei 162° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Säuren, wenig in kaltem Wasser. Im Hinblick auf die von Hofmann und Amsel[1]) in der Benzylreihe angestellten Versuche, war die Mononitroverbindung erwartet worden; die Analyse, wie auch die nachstehenden Derivate zeigen jedoch, dass ein zweifach nitriertes Product vorliegt.

I. 0.2387 g Substanz lieferten 0.4306 g CO_2 und 0.1172 g H_2O.

II. 0.2787 g Substanz gaben bei 15° und 757 mm Barometerstand 36.4 ccm N.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_5$	Gefunden I.	II.
C	49.43	49.25	— pCt.
H	4.87	5.44	— »
N	15.73	—	15.49 »

Dinitromesitylamin

$C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2\,CH_2\,.\,NH_2$.

Die Verseifung des vorstehenden Acetamids vollzieht sich beim Behandeln mit Salzsäure vom spec. Gew. (1.19) im Schiessrohr bei 150°. Der Röhreninhalt wird zur Trockne eingedampft, und es hinterbleibt das Chlorhydrat des Amins. Die mit Alkali freigemachte

[1]) Berichte XIX, pag. 1886.

Base stellt eine braune, geruchlose Flüssigkeit dar, welche wegen ihrer voraussichtlich leichten Zersetzbarkeit der Destillation nicht unterzogen wurde.

Das Chlorhydrat krystallisiert in rosafarbenen Blättchen, welche bei 245° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in conc. Salzsäure und absol. Alkohol. Aus beiden letzteren wurde es für die Analyse umkrystallisiert.

0.2160 g Substanz gaben 0.1193 g AgCl.

Ber. für $C_9H_{12}N_3O_4Cl$		Gefunden
Cl	13.57	13.66 pCt.

Das Pikrat

$$C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2CH_2 . NH_2 . C_6H_3N_3O_7$$

krystallisiert aus heissem Wasser in langen, hellgelben Prismen, welche bei 220° sich zersetzen; es ist unlöslich in Alkohol.

Die Analyse ergab:

0.2572 g Substanz lieferten 0.3696 g CO_2 und 0.0792 g H_2O.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_6O_{11}$		Gefunden
C	39.64	39.23 pCt.
H	3.08	3.41 »

Das Chlorplatinat

$$[C_6H(NO_2)_2\ CH_3)_2CH_2 . NH_2 . HCl]_2PtCl_4$$

fällt aus heissem Wasser krystallisiert in goldgelben Blättchen aus.

0.2482 g Substanz hinterliessen 0.0558 g Pt = 22.48 pCt., berechnet aus $C_{18}N_{24}N_6O_8PtCl_6$ = 22.68 pCt.

Die vollständige Reduction des Dinitromesitylamin vollzieht sich bei der Einwirkung von Zinn und Salz-

säure mit Leichtigkeit. Nach dem Ausfallen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung, hinterbleibt das salzsaure Triamin (?) als harziges Product, welches nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Ein Pikrat, resp. Chlorplatinat liessen sich gleichfalls nicht krystallisiert erhalten. Durch Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium im Schiessrohre bei 100° wird das Dinitromesitylamin gleichfalls angegriffen, doch waren auch in diesem Falle weder die freie Base, noch ihre Salze zum Krystallisieren zu bringen.

II. Das ω_2-Diamidomesitylen, seine Darstellung, Derivate und Salze.

a) Darstellung des ω_2-Dibrommesitylens.

Man lässt nach dem Verfahren von Colson[1]) Bromdämpfe auf im Oelbade erhitztes Mesitylen einwirken, indem man die Temperatur des letzteren successive von 160—200° steigert. Die berechnete Menge (4 Mol.) Brom befindet sich in einem besonderen Kölbchen unter einer Schicht concentrierter Schwefelsäure und wird vermittels eines Kohlensäurestroms in das Mesitylen nach und nach eingeführt. In einer Kältemischung erstarrt das schwarze Reactionsproduct zu einem Krystallbrei. Streicht man denselben auf Thon, lässt 1—2 Tage stehen und krystallisiert alsdann aus Alkohol um, so erhält man das ω_2-Dibrommesitylen in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 66°. Es löst sich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Wegen der sehr geringen Ausbeuten an Dibromid

[1]) Annales de Chim. (VI), 6, pag. 91.

wurde für dieselben Zwecke später, und zwar in etwas besserer Ausbeute, die Dichlorverbindung, nach den Vorschriften von Robinet und Colson[2]) dargestellt.

b) ω_2-Diphtalimidomesitylen

$$CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} CH_2N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4 \\ CH_2N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4. \end{cases}$$

ω_2-Dibrom- oder ω_2-Dichlormesitylen werden mit 2 Mol. Phtalimidkalium im Mörser fein verrieben und im Oelbade auf 220—240° erhitzt. Nach etwa $^1/_2$ Stunde ist die Reaction zu Ende, indem sich eine braune, steinharte Masse gebildet hat. Das Product ist aus dem Rundkolben schwer zu entfernen; es empfiehlt sich deshalb, letzteren, wenn er noch ganz heiss ist, in kaltes Wasser zu tauchen und nach dem Zersprengen des Kolbens die Masse vom Glase zu trennen. Das Wasser wird hierauf zum Kochen gebracht und abfiltriert. Zur Entfernung des Phtalimids zieht man das Product mit kalter verdünnter Natronlauge aus. Nach vorherigem vollständigen Trocknen wird die Phtalylverbindung aus Nitrobenzol, welches in der Hitze erhebliche Mengen löst, umkrystallisiert. Die Krystallmasse wird auf Thon gestrichen und dann aus Eisessig nochmals krystallisiert. Die so erhaltenen bräunlich gefärbten Nadeln zeigten den Schmelzpunkt von 244°. In Alkohol und sonstigen niedrig siedenden Lösungsmitteln ist die Verbindung fast unlöslich.

[2]) Bulletin de la soc. chim. 40, pag. 110.

Die Analyse ergab:

I. 0.2387 g Substanz lieferten 0.6372 g CO_2 und 0.1000 g H_2O.

II. 0.2200 g Substanz lieferten bei 22° und 763.5 mm Barometerstand 13.6 ccm N.

	Berechnet für $C_{25}H_{18}N_2O_4$	Gefunden I.	II.	
C	73.17	72.88	—	pCt.
H	4.39	4.65	—	«
N	6.83	—	7.07	«

c) Mesitylendiphtalaminsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CO\,.\,NH\,.\,CH_2\end{matrix}>C_6H_3\,.\,CH_3$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,NH\,.\,CH_2\\COOH.\end{matrix}$$

Wässeriges Alkali führt die Diphtalylverbindung nur schwierig in die Aminsäure über. Die Reaction verläuft weit leichter und vollständiger bei Anwendung von verdünnter alkoholischer Kalilauge in der Siedehitze. Das Kochen wird am Rückflusskühler so lange fortgesetzt, bis alle Substanz in Lösung gegangen ist. Der Alkohol wird hernach weggedampft, das leichtlösliche Kalisalz in viel Wasser aufgenommen und die Aminsäure mit Salzsäure freigemacht, wobei sie als schleimige Masse ausfällt. Durch wiederholtes Lösen in verdünntem Ammoniak, Filtrieren und Zusatz von Salzsäure, erhält man die Verbindung in weissen Prismen vom Schmelzpunkt 187°. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich. Das aus dem Ammoniumsalz dargestellte Silbersalz ist schwer löslich und krystallisiert in weissen Blättchen, die sich in trockenem Zustand rasch violett färben.

Die Analyse des Silbersalzes ergab:
0.2624 g Substanz hinterliessen 0.0851 g Ag.

Ber. für $C_{25}H_{20}N_2O_6Ag_2$		Gefunden
Ag	32.72	32.46 pCt.

Längeres Kochen mit concentrierter Salzsäure führt die Mesitylendiphtalaminsäure in das Diamin über; ebenso wie bei der analogen Monoaminsäure ist jedoch die Reaction keine vollständige, es findet vielmehr eine Rückbildung des Diimids statt. Die Spaltung musste deshalb auch hier im geschlossenen Rohr vorgenommen werden.

d) ω_2-Diamidomesitylen

$$C_6H_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ CH_2 . NH_2 \end{matrix}$$

Durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure im Schiessrohr auf 200—220° verwandelt sich die Diphtalylverbindung vollständig in das Diamin. Der Röhreninhalt wird von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltriert, letztere mit kaltem Wasser nachgewaschen und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Man nimmt den Rückstand in wenig kaltem Wasser auf und filtriert von der schwerer löslichen Phtalsäure ab. Die Lösung des Chlorhydrats wird im Scheidetrichter mit festem Kali versetzt, das ausgeschiedene braune Oel getrocknet und hierauf destilliert. Das Diamin geht als wasserhelle Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch bei 268° innerhalb zweier Grade über. An der Luft zieht es mit grosser Begierde Kohlensäure an und liefert mit den anorganischen Säuren gut krystallisierte, sehr leicht lösliche Salze. Das Pikrat und Chlorplatinat sind dagegen in Wasser schwer löslich.

Das Pikrat

$$CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2NH_2, C_6H_3N_3O_7 \\ CH_2NH_2, C_6H_3N_3O_7 \end{matrix}$$

krystallisiert in kleinen hellgelben Nädelchen, die sich bei 235° energisch zersetzen.

Die Analyse ergab:

I. 0.2171 g Substanz lieferten 0.3270 g CO_2 und 0.0734 g H_2O.

II. 0.1964 g Substanz lieferten bei 20° und 750 mm Barometerstand 32.2 ccm N.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_8O_{14}$	Gefunden I.	II.
C	41.40	41.10	— pCt.
H	3.28	3.75	— »
N	18.42	—	18.59 »

Das Platinsalz

$$CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 . NH_2 . HCl \\ CH_2 . NH_2 . HCl \end{matrix} > PtCl_4$$

krystallisiert in gelben Blättchen, die sich bei 258° zersetzen.

0.3620 g Substanz hinterliessen

0.1266 g Pt = 34.97 pCt.

berechnet aus $C_9H_{16}N_2Cl_2Pt$ = 35.23 »

e) ω_2-Diacetamidomesitylen

$$CH_3C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 . NH . CO . CH_3 \\ CH_2 . NH . CO . CH_3 \end{matrix}$$

Man mischt das salzsaure Diamin mit der berechneten Quantität entwässerten Natriumacetats, fügt die 5—6fache Menge Essigsäureanhydrid hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade etwa 1 Stunde lang. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgekocht, die

Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der Lösung erhält man weisse Nadeln, welche bei 165° schmelzen. Die Diacetylverbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, concentrierter Salzsäure, Benzol und Chloroform und giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisiertes Doppelsalz.

Die Analyse ergab:

0.2089 g Substanz lieferten 0.4682 g CO_2 und 0.1396 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
C	61.41	61.18 pCt.
H	7.08	7.41 »

Der experimentelle Theil der vorliegenden Arbeit wurde während des Sommersemesters 1891 und des Wintersemesters 1891/92 im I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. S. Gabriel für das mir gütigst erwiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Das I. chemische Institut zu Berlin, eine blühende Stätte chemischer Wissenschaft, betrauert den Verlust seines grossen Organisators, in welchem die moderne Naturforschung einen ihrer vornehmlichsten Mitbegründer verloren hat. Geh. Rath Professor Dr. A. W. v. Hofmann hat bei vollster Lebenskraft und frischer Arbeitsfreudigkeit sein inhaltreiches Dasein beschlossen. Die vorliegenden Untersuchungen sind unter dem Auge und der Fürsorge des grossen Meisters entstanden, und so sei es mir gestattet an dieser Stelle den Manen des verewigten hochverehrten Lehrers meinen tiefsten Dank abzustatten.

Thesen.

I.

Die Annahme, dass die Elemente verschiedene Aggregate einer und derselben Ursubstanz darstellen, steht mit den Thatsachen der modernen Chemie in keinerlei Widerspruch.

II.

Die Chemie bildet die Grundlage einer rationellen Bodencultur und hat deren Entwicklung ausserordentlich befördert.

III.

Die Hypothese von der Dissociation der Moleküle in verdünnten Lösungen giebt für den elektrolytischen Vorgang eine befriedigende Erklärung.

Vita.

Natus sum Samuel Landau in urbe Stanislau quae urbs sita est in Galicia Austriaca a. d. XIV Cal. Mai. a. h. s. LXIX patre Josepho, matre Sarah e gente Halpern, quibus pro summo erga me amore et caritate maximas gratias debeo. Fidei sum addictus mosaicae.

Primis litterarum rudimentis atque gymnasii studiis ab excellentissimis urbis patriae praeceptoribus eruditus sum. Quibus studiis perfectis universitatem Berolinensem adii; ibi atque in academia, quae Polytechnicum vocatur, per octo semestria studiis chemicis, physicis, philosophicis operam dedi. Docuerunt me viri clarissimi: Du Bois-Reymond, Dilthey, Friedheim, Gabriel, A. W. v. Hofmann, Jahn, Kundt, Landolt, Liebermann, Preyer, Rüdorff, Simmel, Tiemann, J. W. Vogel, B. Weber, Zeller.

Exertationibus chemicis atque physicis in laboratoriis interfui virorum illustrissimorum: Landolt, Rüdorff, Liebermann, v. Hofmann, Kundt. Quibus viris omnibus optime de me meritis gratias ago quam maximas. Imprimis autem grato pioque animo virum illustrissimum prosequor A. W. v. Hofmann, cuius morte tam subita atque insperata summo affectus sum dolore.